

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-040179

(43)Date of publication of application : 12.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number : 09-196730

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1997

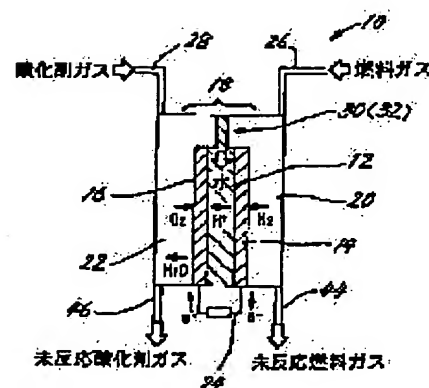
(72)Inventor : AKIYAMA YUKINORI
ISONO TAKAHIRO
MIYAKE YASUO

(54) SOLID MACROMOLECULE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid macromolecule type fuel cell, in which solid electrolyte film can be wetted instantly, from starting time of the cell and water supply from the outside is not required to wet the solid electrolyte film.

SOLUTION: A part of fuel gas supplied to solid macromolecule type fuel cell 10 and a part of oxidizer gas are burned and reacted directly, and a solid electrolyte film 12 is wetted by water produced through this burning reaction. Specifically a burning part 30 is provided on the solid electrolyte film 12 or a gas passage in the cell, in order to burn and react a part of the fuel gas and oxidizer gas by having it touch directly and water produced by the burning reaction is supplied to the solid electrolyte film 12 for wetting it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3706462

[Date of registration]

05.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40179

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/04

識別記号

8/10

F I

H 0 1 M 8/04

8/10

K

J

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-196730

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月23日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 秋山 幸徳

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 三宅 泰夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

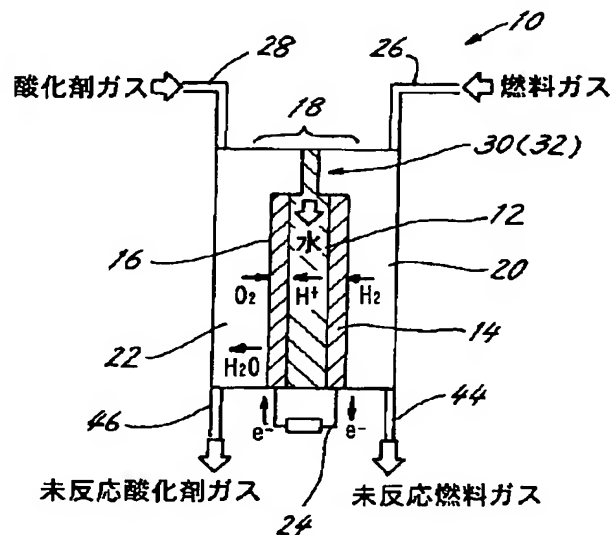
(74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電池起動時から瞬時に固体電解質膜の湿潤を行なうことができ、外部から固体電解質膜を潤湿させるための水を供給しなくてもよい固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子型燃料電池10に供給される燃料ガスの一部と、酸化剤ガスの一部を直接燃焼反応させて、燃焼反応により生成された水で固体電解質膜12を湿潤せしめるものである。具体的には、固体電解質膜12上又はセルのガス流路上に燃料ガスと酸化剤ガスの一部を直接に接触させて燃焼反応させる燃焼部30を設け、燃焼反応により生成された水を固体電解質膜12に供給して湿潤させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料極(14)と酸化剤極(16)との間に固体電解質膜(12)を配し、燃料極側に燃料室(20)、酸化剤極側に酸化剤室(22)を設け、燃料室(20)に燃料ガスを供給する燃料供給管(26)を接続し、酸化剤室(22)に酸化剤ガスを供給する酸化剤供給管(28)を接続してなる固体高分子型燃料電池において、

電池(10)内に燃料ガスの一部と酸化剤ガスの一部を直接燃焼反応させる燃焼部(30)を具え、該燃焼部(30)にて燃焼反応で生成された水を固体電解質膜(12)に供給して、固体電解質膜(12)を湿潤せしめることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 固体電解質膜(12)の一部は、燃料極(14)と酸化剤極(16)によって挟まずに、片面が燃料室(20)、他面が酸化剤室(22)に露出しており、該露出部(32)で燃料ガスと酸化剤ガスをクロスリークさせて燃焼反応を生じせしめ、生成された水によって固体電解質膜(12)を湿潤せしめる請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 固体電解質膜(12)の露出部(32)の少なくとも一部に、燃料ガスと酸化剤ガスの通過を許容するガス透過部(34)を形成し、該ガス透過部(34)において燃料ガスと酸化剤ガスをクロスリークさせて燃焼反応を生じせしめ、生成された水によって固体電解質膜(12)を湿潤せしめる請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 4】 燃料室(20)及び酸化剤室(22)から夫々排出される未反応ガスの排出管(44)(46)は経路中で合流しており、該合流部に触媒(36)を具えることにより、未反応ガスどうしを触媒(36)において燃焼反応させて、燃焼により生成された水を、燃料供給管(26)又は酸化剤供給管(28)に放出して、固体電解質膜(12)を湿潤せしめる請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】 燃料ガス又は酸化剤ガスの一部を、他方の供給管に供給するガス供給手段(40)を有し、燃料ガスの一部と酸化剤ガスの一部を燃焼反応させて水を生成し、生成された水を用いて固体電解質膜(12)を湿潤せしめる請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】 固体電解質膜(12)は、厚さ $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 乃至請求項 5 の何れかに記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる固体電解質膜の湿潤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池(10)は、図 5 に示すように、イオン導電性であってプロトンを移動させる固体電解質膜(12)を具えており、該固体電解質膜(12)の両面に電極(燃料極(14)と酸化剤極(16))が形成されたセル(18)を構成し、該セルの燃料極側に燃料室(20)を設

け、セルの酸化剤極側に酸化剤室(22)を設けて、ユニット化している。ユニットの燃料室(20)にはメタンガス、都市ガスなどを改質した水素リッチ燃料ガスが供給され、酸化剤室(22)には空気などの酸素を含む酸化剤ガスが供給される。燃料極(14)では、燃料ガス中の水素ガスが $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応によってプロトンと電子が生成される。プロトンは固体電解質膜(12)を通過して酸化剤極(16)に向かい、電子は外部回路(24)に流れる。酸化剤極(16)では、酸化剤ガス中の酸素、固体電解質膜(12)を通過して移動したプロトン、及び外部回路(24)を通過して流入した電子が、 $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応により、水を生じると共に、起電力を発生する。

【0003】固体電解質膜(12)は、一般にパーフルオロカーボンスルホン酸、スチレンージビニルベンゼンスルホン酸などの電解質材料から形成される。この種電解質材料のイオン伝導率は、一例を図 6 に示すように、雰囲気中の水分濃度に大きく左右されており、固体電解質膜が乾燥している状態では抵抗が大きく、電池として作動させるには適当ではない。そこで、従来は、図 5 に示す如く、燃料ガス又は酸化剤ガスの供給管(26)(28)の一方に加湿装置(90)を設け、燃料室(20)に供給される燃料ガスの加湿を行なって、固体電解質膜(12)を湿潤させ、導電性を向上させる方法が採られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】加湿装置(90)としては、水を加熱して水蒸気化させ、セルに供給される燃料ガス又は酸化剤ガス中に水蒸気を混合するタイプの加湿装置が知られている。この種加湿装置には、加熱のためのエネルギーを供給する必要があり、このエネルギーを電池や外部エネルギー源から得ているため、発電効率の低下に繋がっていた。また、加湿装置(90)に定期的に水を補給する必要があつて手間がかかり、さらに、気化した水が配管中で再度液化しないように、加湿装置(90)から下流側の配管は保温しなければならず、加えて、加湿装置(90)と保温手段(92)を制御する必要もあつた。また、加湿装置(90)を設けるとシステムの大型化してしまう問題もあつた。特に、固体高分子型燃料電池(10)をエネルギー源とする加湿装置(90)を採用している場合、固体電解質膜(12)が乾燥状態にある電池起動時には、電池自体の発電量も小さいため加湿装置(90)の作動効率も低い。この結果、瞬時に十分な固体電解質膜(12)の湿潤を行なうことができない。固体電解質膜(12)を湿潤させて、所望の発電量を確保するには、起動開始から数分程度の時間が必要であつた。また、外部エネルギー源を利用する加湿装置(90)の場合でも、固体高分子型燃料電池の起動時から固体電解質膜(12)を湿潤させることは困難であり、電池起動時から固体電解質膜(12)を湿潤させるには、電池の起動前に予め加湿装置(90)を作動させておく必要があつた。

【0005】上記課題に対処するため、加湿にエネルギー

一を必要とせず、固体電解質膜(12)を瞬時に湿潤させることができ、且つ起動時から十分な発電量を得ることのできる固体高分子型燃料電池の開発が望まれている。

【0006】本発明の目的は、電池起動時から瞬時に固体電解質膜の湿潤を行なうことができ、外部から固体電解質膜を潤湿させるのための水は供給しなくてもよい固体高分子型燃料電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の固体高分子型燃料電池は、電池(10)に供給される燃料ガスの一部と、酸化剤ガスの一部を直接燃焼反応させて、燃焼反応により生成された水で固体電解質膜(12)を湿潤せしめるものである。具体的には、固体電解質膜(12)上又はセルのガス流路上に燃料ガスと酸化剤ガスの一部を直接に接触させて燃焼反応させる燃焼部(30)を設け、燃焼反応により生成された水を固体電解質膜(12)に供給して湿潤させる。固体電解質膜(12)を効率的に湿潤させるには、固体電解質膜の膜厚は薄い方が適しており、10 μ m以上、70 μ m以下とすることが望ましい。

【0008】燃焼反応により水を生成する燃焼部(30)として、以下の各構造を挙げることができる。燃焼部(30)は、例えば、固体電解質膜(12)の一部を、燃料極(14)と酸化剤極(16)によって挟まずに、片面を燃料室(20)、他面を酸化剤室(22)に露出させて、該露出部(32)にて燃料ガスと酸化剤ガスをクロスリークさせて、固体電解質膜の露出部(32)又はその近傍で燃焼反応させ、水を生成して、固体電解質膜(12)を湿潤させる構成とすることができる。

【0009】また、前記露出部(32)の少なくとも一部に、燃料ガスと酸化剤ガスの通過を許容するガス透過部(34)を形成して、該ガス透過部(34)を通してガスをクロスリークさせて燃焼反応させる構成としてもよい。

【0010】また、燃料室(20)と酸化剤室(22)とから排出される未反応ガスの排出管(44)(46)を経路中で合流させて、合流部に触媒(36)を設けて燃焼部(30)とすることもできる。未反応ガスは、触媒(36)にて燃焼して水を生成する。この場合、燃焼部(30)には、生成された水を燃料供給管(26)又は酸化剤供給管(28)に放出する水供給手段(38)を設けて、生成された水を燃料ガス又は酸化剤ガス中に放出し、固体電解質膜(12)を湿潤させることもできる。

【0011】さらに、燃焼部(30)は、電池の起動時に、燃料ガス又は酸化剤ガスの一部を、他方の供給管に供給するガス供給手段(40)を有し、燃料ガスと酸化剤ガスを燃焼反応させて水を生成し、固体電解質膜(12)を湿潤させることもできる。

【0012】

【作用及び効果】本発明の固体高分子型燃料電池(10)によれば、燃料ガスの一部と酸化剤ガスの一部を燃焼反応

させて水を生成し、生成された水を用いて固体電解質膜(12)の湿潤を行なうことができるから、作動にエネルギー供給しなればならない加湿装置(90)を不要とすることができる。加湿装置及びその制御手段を設けなくてよいから、固体高分子型燃料電池(10)の小型化及び高効率化を達成できる。さらに、水素と酸素を燃焼反応させると、瞬時に水が生成されるため、電池起動時における固体電解質膜(12)の湿潤に特に効果的である。

【0013】固体電解質膜(12)に露出部(32)を形成したり、該露出部にガス透過部(34)を形成して、燃焼反応を生じさせた場合、生成された水を直接固体電解質膜(12)の湿潤に用いることができる。

【0014】また、燃料室(20)と酸化剤室(22)から排出される未反応排ガスを燃焼させることにより水を生成した場合、固体電解質膜(12)を湿潤させると、排ガス中の未反応ガス成分の低減を図ることができる。

【0015】燃料ガス又は酸化剤ガスの供給管に、他方のガスの一部をガス供給手段(40)によって供給して燃焼反応させる場合、ガス供給手段(40)に弁などの流量調節手段を設けて、燃焼用に供給するガスの量を、電池の作動状態に応じて調節するようにしてもよい。特に、固体電解質膜(12)が乾燥状態にある電池起動時には多めのガスを供給して多量の水を生成するように燃焼反応させることが望ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子型燃料電池(10)は、図1乃至図4に示すように、固体電解質膜(12)の片面に燃料極(14)、他面に酸化剤極(16)を形成したセル(18)を、燃料極側の燃料室(20)と、酸化剤極側の酸化剤室(22)の間に設けている。なお、従来技術に挙げた固体高分子型燃料電池(図5参照)と同一符号を付した部材、及び起電力の発生プロセスについては同じであり、重複する部分の説明は適宜省略する。

【0017】本発明の固体高分子型燃料電池(10)は、図1乃至図4に示すように、従来のようなエネルギーを必要とする加湿装置(90)(図5参照)を具えておらず、燃料ガスと酸化剤ガスを燃焼反応させて、水を生成する燃焼部(30)を具えており、燃焼部(30)にて生成された水が固体電解質膜(12)の湿潤に用いられる。燃焼部(30)の例として、固体電解質膜をガス透過性としたもの、未反応排ガスを利用したもの、供給ガスの一部を燃焼反応させるものについて、順に説明する。

【0018】固体電解質膜をガス透過性にした例

図1は、固体電解質膜(12)の一部を、燃料極(14)及び酸化剤極(16)で挟まずに、露出させて、露出部(32)でガスをクロスリークさせた実施例である。固体電解質膜(12)の露出部(32)は、電極(14)(16)で挟まれた部分の厚さ(約50 μ m)よりも薄膜化(約10 μ m以下が望ましい)させて、ガスをクロスリークし易くしている。なお、固体電解質膜(12)の膜厚と、ガスのリーク量には一定の相

関があるため、リーク量を調節するための別途機構を設ける必要はない。燃料室(20)に燃料ガス、酸化剤室(22)に酸化剤ガスを供給すると、供給されたガスの一部が固体電解質膜(12)の露出部(32)にてクロスリークし、燃焼反応が生じる。燃焼反応により生じた水が、直接固体電解質膜(12)を湿潤させる。なお、固体電解質膜(12)の露出部(32)は、ガスの供給側に設けて、燃焼反応により生じた水が、ガスの流れの下流側に位置する電極(14)(16)に挟まれた固体電解質膜(12)を湿潤させるようにすることが望ましい。

【0019】また、異なる実施例として、図2に示すように、固体電解質膜(12)の一部を上記と同様に露出させて、露出部(32)にガスを通過させるガス透過部(34)を形成することもできる。ガス透過部(34)を構成する材料として、非導電性のガス透過性材料、例えばセラミックフィルターなどの多孔質体を挙げることができる。ガス透過部(34)は、例えばガス透過性材料を固体電解質膜(12)と共にホットプレスすることにより、固体電解質膜(12)に溶着させることができる。上記と同様に、固体電解質膜(12)のガス透過部(34)を形成する位置は、ガスの供給側とすることが望ましい。ガス透過性材料として、多孔質体を用いる場合、多孔質体の気孔径や気孔率を適宜設定することによって、ガスの透過量を設定できる。燃料室(20)に燃料ガス、酸化剤室(22)に酸化剤ガスを供給すると、供給されたガスの一部がガス透過部(34)にて燃焼反応する。この燃焼反応により生じた水が、固体電解質膜(12)を湿潤させる。なお、ガス透過部(34)は、固体電解質膜(12)にホットプレスされる以外に、燃料と酸化剤をクロスリークさせる別の場所に設けることも可能である。

【0020】未反応排ガスを利用した例

図3は、燃料室(20)の未反応排ガスを放出する排出管(44)と、酸化剤室(22)の未反応ガスを放出する排出管(46)を、触媒(36)を有する燃焼部(30)にて合流させるものである。固体高分子型燃料電池(10)では、供給される燃料ガス中の水素ガス及び酸化剤ガス中の酸素ガスが完全に反応せずに、一部が未反応ガスとして放出される。これら未反応ガス中の水素ガスと酸素ガスを合流させて、触媒(36)を有する燃焼部(30)にて燃焼させる。なお、図3では、燃焼部(30)を供給管(26)(28)の上方に設けているが、これは、生成された水を、重力を利用して下方の燃料ガス供給管(26)に流下させるためである。触媒(36)として、Ptなどの貴金属粉末をハニカム構造の Al_2O_3 (アルミナ)などに担持させたものを例示することができる。燃料室(20)及び酸化剤室(22)から未反応ガスが放出されると、未反応ガスは、それぞれ排出管(44)(46)を通過して、触媒(36)を具えた燃焼部(30)に流入し、未反応ガス中の水素ガスと酸素ガスが、触媒(36)と接触して燃焼反応して水を生成する。燃焼反応により生成された水及び残ガスは、燃焼部(30)から燃焼排ガス管(48)に放出さ

れ、水は燃焼排ガス管(48)から分岐する水供給手段(38)を通過して、燃料ガス又は酸化剤ガスの供給管(26)(28)の一方に放出される。また、残ガスは燃焼排ガス管(48)から外部に放出される。なお、水と残ガスを分離するために、必要に応じて水と残ガスの混合ガスを冷却してもよい。水供給手段(38)から供給ガス中に放出された水は、固体電解質膜(12)の湿潤に用いられる。

【0021】なお、触媒(36)を有する燃焼部(30)の設置場所は、燃料ガス又は酸化剤ガスの供給管(26)(28)の下流側、つまり燃料室(20)又は酸化剤室(22)に近い位置に設けることが望ましい。燃焼により生成された水の通る経路が長い場合には、適宜水供給手段(38)の保温を行なえばよい。

【0022】供給ガスの一部を燃焼反応させた例

図4に示すように、供給される燃料ガス又は酸化剤ガスの供給管(26)(28)の一方から、他方の供給管に向けてガス供給手段(40)を設け、燃料ガスの一部と酸化剤ガスの一部を燃焼反応させて水を生成し、生成された水を用いて固体電解質膜(12)を湿潤させるものである。燃料ガスと酸化剤ガスとの燃焼効率を高めるために、燃料ガスと酸化剤ガスの合流部又は合流部よりも下流側に、触媒(36)を設けることが望ましい。触媒(36)は、図に示すように、燃料室(20)又は酸化剤室(22)の内部に設けると、触媒(36)での燃焼反応により生成された水で、効率的に固体電解質膜(12)を湿潤させることができる。

【0023】

【実施例】本発明の固体高分子型燃料電池(実施例1及び2)と、従来の固体高分子型燃料電池(比較例3及び4)をそれぞれ製作して、起動後の抵抗変化及び電池電圧の変化を測定した。以下、各固体高分子型燃料電池の作製条件を示す。

【0024】実施例1の固体高分子型燃料電池は、図1に示すように、固体電解質膜(12)の一部を電極(14)(16)で挟まずに露出させた電池である。固体電解質膜(12)は、電極(14)(16)の大きさとほぼ同じ大きさを有し厚さが約 $20\mu m$ である固体電解質膜の間に、厚さ約 $10\mu m$ の固体電解質膜を挟んでホットプレスして溶着させたものであって、固体電解質膜の電極(14)(16)に挟まれた部分の厚さは約 $50\mu m$ 、露出部(32)の厚さは約 $10\mu m$ である。

【0025】実施例2の固体高分子型燃料電池は、図4に示すように、燃料ガスの一部をガス供給手段(40)を介して酸化剤ガスの供給管(28)に供給して、酸化剤室(22)に設けられた触媒(36)にて触媒燃焼させて水を生成し、固体電解質膜(12)の湿潤を行なう電池である。

【0026】比較例3の固体高分子型燃料電池は、外部エネルギーにより作動する加湿装置(90)を具えた電池である(図5参照)。加湿装置(90)の作動には、固体高分子型燃料電池の発電量の約10%程度のエネルギーが必要である。

【0027】比較例4の固体高分子型燃料電池は、固体電解質膜の湿潤を行っていない電池である。

【0028】上記実施例1、実施例2、比較例1及び比較例2の固体高分子型燃料電池に水素ガスを含む燃料ガスと、酸素ガスを含む酸化剤ガスを供給して、固体電解質膜の抵抗と、500mA/cm²における電池電圧 *

経過時間(sec)	10	20	30	60	120
実施例1	2000	200	150	120	110
実施例2	2000	300	180	120	110
比較例1	2000	200	150	120	110
比較例2	2000	2000	1500	1000	1000

単位：mΩ・cm²

【0030】

【表2】

経過時間(sec)	10	20	30	60	120
実施例1	--	400	510	570	610
実施例2	--	200	450	580	620
比較例1	--	400	510	580	620
比較例2	--	--	--	50	50

単位：mV(at 500mA/cm²)、但し「--」は放電不能を示す

【0031】表1を参照すると、何れの固体高分子型燃料電池についても時間の経過と共に固体電解質膜の電気抵抗は低下しているが、固体電解質膜を湿潤させている実施例1、実施例2及び比較例1は、固体電解質膜を湿潤させていない比較例2に比べて、電気抵抗が極めて小さくなっていることがわかる。なお、比較例2の固体高分子型燃料電池においても、発電反応によって少量の水が生成されるが、固体電解質膜を湿潤させるほど十分でないことがわかる。また、表2を参照すると、固体電解質膜を湿潤させた実施例1、実施例2及び実施例3は、起動20秒後には放電を開始しているが、比較例2は起動60秒後に放電を開始していることがわかる。

【0032】表1及び表2より、実施例1、実施例2は、比較例1と殆んど性能の差がないが、比較例1は、加湿装置が発電量の約10%に相当するエネルギーを消費するため、固体高分子型燃料電池の総エネルギー効率では、実施例1及び実施例2の固体高分子型燃料電池は、比較例1よりも優れている。また、比較例1は、加湿装置に水を供給する必要があるが、加湿装置の設置によって固体高分子型燃料電池の大型化するが、本発明例である実施例1及び実施例2の固体高分子型燃料電池には、このような問題もなく優れている。

*を、電池起動時から所定時間毎に測定した。なお、電池電圧はセルの純放電量を示している。結果を表1及び表2に示す。

【0029】

【表1】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図2】本発明の固体高分子型燃料電池の異なる実施例を示す断面図である。

【図3】本発明の固体高分子型燃料電池の異なる実施例を示す断面図である。

【図4】本発明の固体高分子型燃料電池の異なる実施例を示す断面図である。

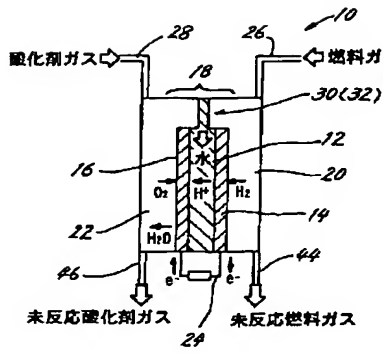
【図5】従来の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図6】固体電解質膜の相対湿度と内部抵抗の関係を示すグラフである。

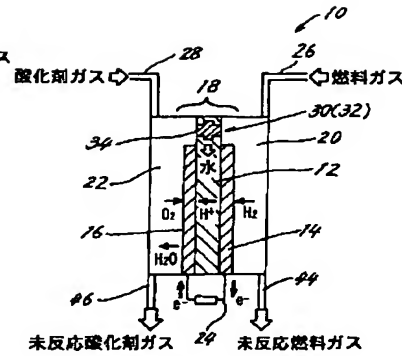
【符号の説明】

- (10) 固体高分子型燃料電池
- (12) 固体電解質膜
- (14) 燃料極
- (16) 酸化剤極
- (30) 燃焼部
- (32) 露出部
- (34) ガス透過部
- (36) 触媒

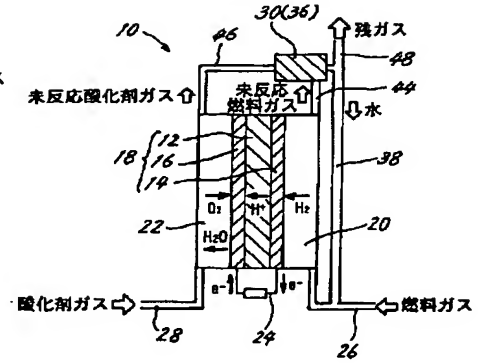
【図1】



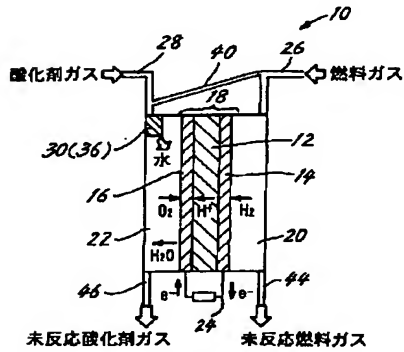
【図2】



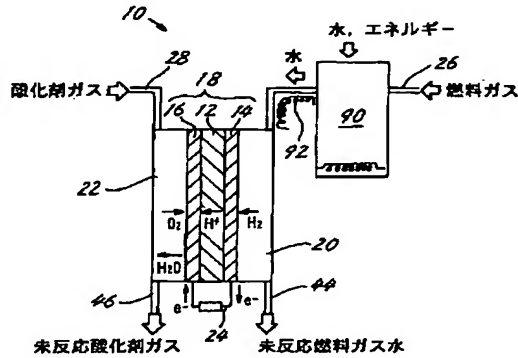
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

